

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-180707

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月6日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

FI

C 0 1 B 31/02

1 0 1

C 0 1 B 31/02

1 0 1 F

D 0 1 F 9/127

D 0 1 F 9/127

審査請求 有 請求項の数 6 OL (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平9-352833

(22) 出願日 平成9年(1997)12月22日

特許法第30条第1項適用申請有り 1997年10月24日 E  
lsevier Science B. V. 発行の「C  
HEMICAL PHYSICS LETTERS」に  
発表

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 湯田坂 雅子

東京都港区芝五丁目7番1号日本電気株式  
会社内

(72) 発明者 飯島 澄男

東京都港区芝五丁目7番1号日本電気株式  
会社内

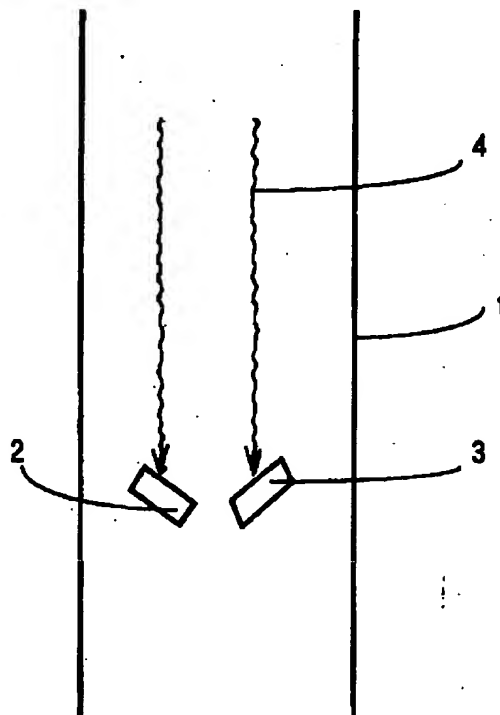
(74) 代理人 弁理士 宮越 典明

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブの製造装置及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 レーザーアブレーション法において、ペレット表面にレーザーを照射している間にペレット表面における触媒金属と炭素との混合比、混合状態が変化してしまうという問題点を解決することによって、均一性の高いカーボンナノチューブを製造しようとするものである。

【解決手段】 レーザーアブレーション法によりカーボンナノチューブを製造する装置において、レーザーターゲットとして、炭素ペレット2と触媒金属ペレット3とに分離して使用し、それぞれの個別ペレットに別々にレーザー光4を照射することを特徴とするものである。このことにより、時間が経過しても、炭素ペレット及び触媒金属ペレットから発生する炭素蒸気あるいはクラスターと、金属蒸気あるいはクラスターの混合比、混合状態は一定となり、安定的に所定の単層カーボンナノチューブを生成することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 レーザーアブレーション法によりカーボンナノチューブを製造する装置において、レーザーターゲットとしてのペレットが、炭素ペレットと触媒金属ペレットとに分離されていることを特徴とするカーボンナノチューブの製造装置。

【請求項2】 前記炭素ペレットと前記触媒金属ペレットの各ペレットが、単体元素で構成されていることを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブの製造装置。

【請求項3】 前記触媒金属ペレットが、ニッケル、コバルト、白金、パラジウムから選ばれた2つ以上の金属からなる合金で構成されていることを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブの製造装置。

【請求項4】 前記炭素ペレットが、グラファイトで構成されていることを特徴とする請求項1又は2に記載のカーボンナノチューブの製造装置。

【請求項5】 前記触媒金属ペレットが、ニッケル、コバルト、白金、パラジウムから選ばれた一つの単体元素で構成されていることを特徴とする請求項1、2、4のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造装置。

【請求項6】 レーザーアブレーション法によりカーボンナノチューブを製造する方法において、レーザーターゲットとしてのペレットを炭素ペレットと触媒金属ペレットとに分離し、各ペレットにそれぞれ別々にレーザーを照射することを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、レーザーアブレーション法によりカーボンナノチューブを製造する装置及びその装置を使用してレーザーアブレーション法によりカーボンナノチューブを製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、レーザーアブレーション法によりカーボンナノチューブを製造する際に用いるレーザーターゲットとしては、「サイエンス」273巻(1996年)の183ページ[Science] 273(1996), P183]に記載されているように、触媒金属と炭素とを所定の割合で混合したものを圧縮成型したペレットが用いられていた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】従来技術においては、前記したようにレーザーターゲットとしてニッケル等の触媒金属と炭素との混合物を圧縮成型したペレットが用いられていた。そのため、レーザーを照射している間に、上記ペレット表面における触媒金属と炭素との混合比、混合状態が変化してしまい、一定した条件の下でカーボンナノチューブを製造することが困難となり、均一性の高いカーボンナノチューブを製造することは難しいという問題があった。

【0004】本発明は、上記の問題点に鑑みてなされたものであって、その目的とするところは、レーザーターゲットとしてのペレットに対するレーザー照射の際の上記問題点を解決することによって、均一性の高いカーボンナノチューブを製造しようとするものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、レーザーターゲットとして、従来のペレットに代えて炭素ペレットと触媒金属ペレットとに分離したレーザーターゲットを使用し、それぞれの個別ペレットに別々にレーザーを照射することを特徴とするものである。

【0006】即ち、本発明に係る装置は、「レーザーアブレーション法によりカーボンナノチューブを製造する装置において、レーザーターゲットとしてのペレットが、炭素ペレットと触媒金属ペレットとに分離されていることを特徴とするカーボンナノチューブの製造装置。」(請求項1)を要旨(発明を特定する事項)とするものである。

【0007】また、本発明に係る装置は、

- ・「炭素ペレットと触媒金属ペレットの各ペレットが、単体元素で構成されていること」(請求項2)、
- ・「炭素ペレットが、グラファイトで構成されていること」(請求項3)、
- ・「触媒金属ペレットが、ニッケル、コバルト、白金、パラジウムから選ばれた一つの単体元素で構成されていること」(請求項4)、
- ・「触媒金属ペレットが、ニッケル、コバルト、白金、パラジウムより選ばれた2つ以上の金属からなる合金で構成されていること」(請求項5)を特徴とするものである。

【0008】更に、本発明に係る方法は、「レーザーアブレーション法によりカーボンナノチューブを製造する方法において、炭素ペレットと触媒金属ペレットとにそれぞれ別々にレーザーを照射することを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。」を要旨(発明を特定する事項)とするものである。

【0009】本発明においては、炭素ペレットと触媒金属ペレットとにそれぞれ別々にレーザーを照射することにより、レーザー照射中でもカーボンナノチューブ生成領域の各元素の混合比、混合状態は変化するということがないので、一定した条件の下で、均一性の高いカーボンナノチューブを製造することが可能となり、上記の目的が達成できるのである。

## 【0010】

【発明の実施の形態】以下に、本発明のカーボンナノチューブの製造装置及びその装置を用いたカーボンナノチューブの製造方法の実施の形態について、図1(本発明に係る装置の一部構造を示す図)に基づいて説明する。

【0011】本発明に係る装置は、図1に示すように、レーザーアブレーション法によりカーボンナノチューブ

を製造する装置において、反応容器1内に、レーザーターゲットとしての、炭素ペレット2と触媒金属ペレット3とを分離して設け、それぞれのペレット2、3に対して別々にレーザー光4を照射するレーザー装置を設けたことを特徴とするものである。

【0012】本発明の装置における反応容器1は、石英又はセラミックスで造られるが、他に、レーザーアブレーション法によりカーボンナノチューブを生成する条件で容器が浸され難い材料から造られていても良い。そして、その形状は、特に限定されるものではないが、管状のものが好ましい。反応容器1内に設置される炭素ペレット2は、単体元素からなるグラファイトを通常のペレット成型手段によってペレット状に成型したものである。また、無体形炭素を通常のペレット成型手段によってペレット状に成型したものを使用しても良い。各ペレットは、直径10mm、高さ3〜5mmの半円筒形状である。

【0013】また、反応容器1内に設置される触媒金属ペレット3は、ニッケル、コバルト、白金、パラジウム等の金属単体若しくはこれらの金属の合金からなる、カーボンナノチューブ生成の際に触媒として作用する触媒金属材料を、通常のペレット成型手段によって、ペレット状に成型したものである。

【0014】一方、本発明の方法は、レーザーアブレーション法によりカーボンナノチューブを製造する方法において、分離して設けられたレーザーターゲットとしての、炭素ペレット2と触媒金属ペレット3とに対して、別々にレーザー光4を照射することを特徴とするものである。

【0015】反応容器1を、例えば、1200℃に保持した電気炉(図省略)内に配置した。反応容器1内の圧力は、ロータリーポンプによる反応容器1内の減圧化と、アルゴンガス等の不活性ガスの導入、例えば、流速0.2〜0.5リットル/分で導入(フロー又は対流による)により、例えば、500〜600Torrに調整する。レーザーは、例えば、パルスNd:YAGレーザ(例えば、波長532nm、周波数10Hz、パルス幅7〜10ns、パワー1.2〜9.1J/pulse)を使用する。ターゲット表面上のレーザービーム断面積は、例えば、0.2cm<sup>2</sup>である。

【0016】炭素ペレット2、触媒金属ペレット3のそれぞれのペレットに対して、レーザー光4を照射するにあたっては、各ペレット2、3近傍を加熱する。生成した単層カーボンナノチューブは、アルゴンガス等の不活性ガスにより搬送され、反応容器1のガス流出口で又は適当な収集器で捕獲される。

【0017】

【実施例】次に、本発明の方法の実施例を前掲の図1を参照して詳細に説明する。この実施例では、図1に示すような反応容器1として石英製の管状容器を使用し、また、炭素ペレット2としてグラファイトペレットを使用し、そして、触媒金属ペレット3としてニッケル・コバルト合金(原子比率1:1)のペレットを使用した。

【0018】石英製の管状容器(反応容器1)内に、グラファイトペレット2およびニッケル・コバルト合金のペレット3を、その半円筒の矩形面が面対面状となるように配置し、その間に0.3mm厚さの石英ガラス板(図示せず)を配置した。アルゴンガスを流速0.5リットル/分で導入し、容器内の圧力を600mmHgとした。

【0019】各ペレット2、3の近傍を加熱し、各ペレット2、3のそれぞれに、Nd:YAGパルスレーザー装置を用いて、波長532nm、周波数10Hz、パルス幅10ns、パワー500mJ/pulse・cm<sup>2</sup>のレーザー光4を照射した。

【0020】レーザー光4の照射を受け、炭素ペレット2及びニッケル・コバルトの合金のペレット3から、それぞれの元素状蒸気あるいはクラスターが発生し、その炭素蒸気あるいはクラスターと金属蒸気あるいはクラスターとが接触して、単層カーボンナノチューブが生成した。生成した単層カーボンナノチューブは、アルゴンガスにより搬送され、反応容器のガス流出口で捕獲された。

【0021】

【発明の効果】本発明は、レーザーアブレーション法によりカーボンナノチューブを製造する際に、炭素ペレットと触媒金属ペレットとに分離することを特徴とし、そして、各ペレットのそれぞれ別々にレーザーを照射することにより、時間が経過しても、炭素ペレット及び触媒金属ペレットからそれぞれ発生する炭素蒸気あるいはクラスターと、金属蒸気あるいはクラスターの混合比、混合状態は一定であり、安定的に所定の単層カーボンナノチューブを生成することができる。

【0022】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例を説明するための装置の構造概略図である。

【0023】

【符号の説明】

- 1 反応容器
- 2 炭素ペレット
- 3 触媒金属ペレット
- 4 レーザー光

【図1】

